

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

THIS PAGE BLANK (USPTO)

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009276417

WPI Acc No: 1992-403828/ 199249

XRAM Acc No: C92-179503

XRPX Acc No: N92-307768

Toner for development of electrostatic image - contains binder(s) and polyalkylene(s) having 30-70 per cent crystallisation deg.

Patent Assignee: CANON KK (CANO)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4301853	A	19921026	JP 9191108	A	19910329	199249 B

Priority Applications (No Type Date): JP 9191108 A 19910329

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4301853	A		8	G03G-009/08	

Abstract (Basic): JP 4301853 A

Toner contains a binder(s) and a polyalkylene(s) having a crystallisation deg. of 30-70%. The toner pref. contains a polyalkylene(s) having a crystallisation deg. of 70% or higher.

The polyalkylene is pref. one or a mixt. of those graft-modified with styrene and unsatd. fatty acid derivs., with an amt. of modification, relative to the amt. of the modified polyalkylene, of 5-20 and a styrene deriv.:fatty acid deriv. wt. ratio of 1:9-9:1.

USE/ADVANTAGE - The toner has good fixing performance and high offset resistance over a wide temp. range, controls filming fusion on the substrate and photosensitive material and achieves clear and stable image densities, reduced fogging and high developing performance.

Dwg.0/0

Title Terms: TONER; DEVELOP; ELECTROSTATIC; IMAGE; CONTAIN; BIND; PER; CENT ; CRYSTAL; DEGREE

Derwent Class: A89; G08; P84; S06

International Patent Class (Main): G03G-009/08

File Segment: CPI; EPI; EngPI

Manual Codes (CPI/A-N): A12-L05C2; G06-G05

Manual Codes (EPI/S-X): S06-A04C1

Plasdoc Codes (KS): 0003 0218 0231 0232 0233 0298 1994 2022 2642 2806 2808

Polymer Fragment Codes (PF):

001 014 034 037 04- 040 041 046 055 231 235 250 575 577 578 609 658 659
688 724 725

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-301853

(43) 公開日 平成4年(1992)10月26日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G 9/08		7144-2H	G 0 3 G 9/08	3 6 5

審査請求 未請求 請求項の数3 (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平3-91108	(71) 出願人	000001007 キヤノン株式会社 東京都大田区下丸子3丁目30番2号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月29日	(72) 発明者	神保 正志 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	川上 宏明 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(72) 発明者	藤原 雅次 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ ノン株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 豊田 善雄 (外1名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナー

(57) 【要約】

【目的】 定着性及び耐オフセット性に優れ、感光体への融着、フィルミングがなく、かぶり等の画像汚れのない高品質の画像が得られる静電荷像現像用トナーの提供にある。

【構成】 バインダー樹脂と、離型剤として結晶化度が30～70%であるポリアルキレンを少なくとも含有することを特徴とする静電荷像現像用トナーである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂と結晶化度が30～70%であるポリアルキレンを少なくとも含有することを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【請求項2】 結晶化度が70%以上であるポリアルキレンを第2のポリアルキレンとして少なくとも含有することを特徴とする請求項1に記載の静電荷像現像用トナー。

【請求項3】 該ポリアルキレンがスチレン系誘導体および不飽和脂肪酸系誘導体によりグラフト変性されたポリアルキレンであり、変性量が変性ポリアルキレンに対して5～20重量%であり、スチレン系誘導体と不飽和脂肪酸系誘導体の重量比が1:9～9:1であることを特徴とする請求項1又は2に記載の静電荷像現像用トナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真法、静電印刷法、磁気記録法等における静電潜像、磁気潜像を現像するためのトナーに関する。とりわけ熱ローラー定着等の加熱定着方式に供される静電荷像現像用トナーに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、電子写真法としては米国特許第2,297,691号明細書、特公昭42-23910号公報及び特公昭43-24748号公報等に記載されている如く多数の方法が知られているが、一般には光導電性物質を利用し、種々の手段により感光体上に電気的潜像を形成し、次いで該潜像をトナーを用いて現像し、必要に応じて紙等の転写材にトナー画像を転写した後、加熱、圧力、加熱加圧或いは溶剤蒸気などにより定着し複写物を得るものであり、そして感光体上に転写せず残ったトナーは種々の方法でクリーニングされ、上述の工程が繰り返される。

【0003】 近年このような複写装置は、単なる一般にいうオリジナル原稿を複写するための事務処理用複写機というだけでなく、コンピューターの出力としてのプリンターあるいは個人向けのパーソナルコピーという分野で使われ始めた。

【0004】 そのため、より小型、より軽量そしてより高速、より高信頼性が厳しく追究されてきており、機械は種々な点でよりシンプルな要素で構成されるようになってきている。その結果、トナーに要求される性能はより高度になり、トナーの性能向上が達成できなければよりすぐれた機械が成り立たなくなっている。

【0005】 例えばトナー像を紙などのシートに定着する工程に関して種々の方法や装置が開発されているが、現在最も一般的な方法は熱ローラーによる圧着加熱方式である。

【0006】 加熱ローラーによる圧着加熱方式はトナー

に対し離型性を有する材料で表面を形成した熱ローラーの表面に被定着シートのトナー像面を加圧下で接触しながら通過せしめることにより定着を行うものである。この方法は熱ローラーの表面と被定着シートのトナー像とが加圧下で接触するため、トナー像を被定着シート上に融着する際の熱効率が極めて良好であり、迅速に定着を行うことができ、高速度電子写真複写機において非常に有効である。しかしながら上記方法では、熱ローラー表面とトナー像とが熔融状態で加圧下で接触するためにトナー像の一部が定着ローラー表面に付着、転移し、次の被定着シートにこれが再転移して所謂オフセット現象を生じ、被定着シートを汚すことがある。熱定着ローラー表面に対してトナーが付着しないようにすることが熱ローラー定着方式の必須条件の1つとされている。

【0007】 従来、定着ローラー表面にトナーを付着させない目的で、例えばローラー表面をトナーに対して離型性のすぐれた材料、シリコンゴムや弗素系樹脂などで形成し、さらにその表面にオフセット防止及びローラー表面の疲労を防止するためにシリコンオイルの如き離型性の良い液体の薄膜でローラー表面を被覆することが行われている。しかしながら、この方法はトナーのオフセットを防止する点では極めて有効であるが、オフセット防止用液体を供給するための装置が必要のため、定着装置が複雑になること等の問題点を有している。

【0008】 これは小型化、軽量化と逆方向であり、しかもシリコンオイルなどが熱により蒸発し、機内を汚染する場合がある。そこでシリコンオイルの供給装置などを用いしないで、かわりにトナー中から加熱時にオフセット防止液体を供給しようという考えから、トナー中に低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレンなどの離型剤を添加する方法が提案されている。充分な効果を出すために多量にこのような添加剤を加えると、感光体へのフィルミングやキャリアやスリーブなどのトナー担持体の表面を汚染し、画像が劣化し実用上問題となる。そこで画像を劣化させない程度に少量の離型剤をトナー中に添加し、若干の離型性オイルの供給もしくはオフセットしたトナーを巻きとり式の例えばウェブの如き部材を用いた装置でクリーニングする装置を併用することが行われている。

【0009】 しかし最近の小型化、軽量化、高信頼性の要求を考慮するとこれらの補助的な装置すら除去することが必要であり好ましい。従ってトナーの定着、オフセットなどのさらなる性能向上がなければ対応しきれず、それはトナーのバインダー樹脂、離型剤等のさらなる改良がなければ実現することが困難である。

【0010】 トナー中に離型剤としてポリアルキレン類を含有させるのは公知であり、特開昭52-3304号公報、特開昭52-3305号公報特開昭57-52574号公報等の技術が開示されている。

【0011】 また、非オフセット温度領域の拡大、加熱

3

ローラー等への転写紙の巻き付き等の改良のため、2種以上のポリアルキレン類を含有させる技術も、特開昭60-151650号、特開昭62-100775号、特開昭63-34550号公報等いくつか開示されている。

【0012】しかし、単にある種のポリアルキレン類をトナーに含有せしめるのみでは、トナー製造時の加熱混練、微粉砕、分級等の一連の工程においてポリアルキレン成分が偏在、遊離しやすく、これによってカブリ等の画像汚れや感光部材等への融着、フィルミング等の原因となる。

【0013】また、低温定着性や、耐オフセット性、特に低温から高温までの広い温度範囲における耐オフセット性を実現することは困難である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上述の如き問題点を解決したトナーを提供することにある。

【0015】即ち、本発明の目的は、低い温度で定着し、かつ広い温度範囲での耐オフセット性、特に、高温側での耐オフセット性のすぐれたトナーを提供することにある。

【0016】また本発明の目的は、感光体等への融着、フィルミングが高速システムにおいても、また長期間の使用でも発生しないトナーを提供することにある。

【0017】また本発明の目的は、かぶり等の画像汚れ、帯電部材の汚染のない画像濃度の長期安定なトナーを提供することにある。

【0018】更に本発明の目的はトナーの製造時における混練工程で離型剤が均質に分散するため後工程で生ずる粉砕、分級の微、粗粉を再利用でき品質上問題なく、効率よく連続生産できるトナーを提供することにある。

【0019】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、静電荷像現像用トナーにおいて、バインダー樹脂と結晶化度が30～70%であるポリアルキレンを少なくとも含有することを特徴とし、また、結晶化度が70%以上であるポリアルキレンを第2のポリアルキレンとして少なくとも含有することを特徴とする。

【0020】さらに該ポリアルキレンがスチレン系誘導体および不飽和脂肪酸系誘導体でグラフト変性され、変性量が未変性ポリアルキレン100重量部に対して5～20重量部であり、かつスチレン系誘導体と不飽和脂肪酸系誘導体の重量比が1：9～9：1であることを特徴とする。

【0021】前記トナーにおいて、該アルキレンの含有量は、バインダー樹脂100重量部に対して0.5～10重量部である。

【0022】更に、前記トナーにおいて、固定支持された加熱体と、該加熱体に対向圧接しかつフィルムを介して記録材を該加熱体に密着させる加圧部材とにより、ト

4

ナーの顕画像を記録材に加熱定着する加熱定着方法に使用される静電荷像現像用トナーである。

【0023】以下に本発明について具体的に説明する。

【0024】本発明においては、基本的にはバインダー樹脂を主体とする静電荷像現像用トナーにおいて、低温定着性かつ広い温度範囲での耐オフセット性、特に高温側でのすぐれた耐オフセット性を実現するためには、特定の分子量分布を有するバインダー樹脂と結晶化度が30～70%、好ましくは35～60%であるポリアルキレンを少なくとも含有することが好ましい。結晶化度が30%以下ではトナーがブロッキングを生じやすくなり、70%以上では高温時におけるトナーの弾性が小さくなり耐オフセット性が劣り好ましくない。さらに第2のポリアルキレンとして結晶化度が70%以上のポリアルキレンを含有することによって、よりすぐれた低温定着性および耐オフセット性を示すことを見出した。

【0025】また、該ポリアルキレンがスチレン系誘導体と不飽和脂肪酸系誘導体との両者で少なくともグラフト変性されている場合に、2種以上のポリアルキレンを含有する場合においても、いずれのポリアルキレンも充分小さなセグメントに均質分散しえ、前記したような目的をさらに高度に達成しうることを見出した。

【0026】なお、本発明におけるポリアルキレンの結晶化度とは、X線回折法によるもので、結晶による回折パターンはシャープなピークになり、非晶質による散乱は非常にブロードなハローになる。結晶質と非晶質が混在している場合には、試料全体に対する結晶質の割合を結晶化度という。

【0027】X線の全散乱強度（コンプトン散乱を除いた干渉性散乱の強度）は、結晶質と非晶質の量比にかかわらず常に一定になる。したがって、次式によって結晶化度 x （%）が求められる。

【0028】

【数1】

$$x = \frac{I_c}{I_c + I_a} \times 100$$

I_c : 未知試料の結晶質部分の散乱強度のピーク面積

I_a : 未知試料の非晶質部分の散乱強度のピーク面積

【0029】本発明に使用されるポリアルキレンの単量体およびグラフト変性されるポリアルキレンの単量体としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1のような直鎖の α -オレフィンおよび分枝部分が末端にあるような分枝 α -オレフィンおよびこれらの不飽和基の位置の異なるアルキレン等があげられ、これらの単独重合アルキレンもしくはこれらの共重合アルキレンが例示される。

【0030】本発明に使用されるグラフト変性ポリアルキレンの変性種としてのスチレン系誘導体としては、例えばスチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレ

ン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、p-n-ブチルスチレン、p-tert-ブチルスチレン、p-n-ヘキシルスチレン、p-n-オクチルスチレン、p-n-ノニルスチレン、p-n-デシルスチレン、p-n-ドデシルスチレン、p-メトキシスチレン、p-フェニルスチレン、p-クロルスチレン、3, 4-ジクロルスチレン等を挙げることができ、これらの1種又は2種以上を同時に用いることができ、中でもスチレンを使用することが好ましい。

【0031】本発明に使用されるグラフト変性ポリアルキレンのもう一つの変性種としての不飽和脂肪酸系誘導体としては、例えば、メタクリル酸およびメチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、n-オクチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、2, 2, 2-トリフルオロエチルメタクリレート、メタクリル酸グリシジル等のメタクリレート類、アクリル酸およびメチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ドデシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、フェニルアクリレート、2-クロルエチルアクリレート、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、シクロヘキシルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジブチルアミノエチルアクリレート、2-エトキシアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、などのアクリレート類、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸およびモノエチルマレート、ジエチルマレート、モノプロピルマレート、ジプロピルマレート、モノブチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、モノエチルマレート、ジエチルマレート、ジブチルマレート、ジ-2-エチルヘキシルマレート、モノエチルイタコネート、ジエチルイタコネート、モノエチルシトラコネート、ジエチルシトラコネートなどの不飽和二塩基酸エステルなどをあげることができ、これらの1種あるいは2種以上を同時に用いることができ、中でも不飽和二塩基酸エステル類が好ましく、又その中でもジブチルマレートが特に好ましい。

【0032】グラフト変性する方法としては、従来公知の方法を用いることができる。たとえば前記ポリアルキレンと、スチレン系誘導体モノマー及び不飽和脂肪酸系誘導体モノマーを溶融状態あるいは溶媒に溶解して大気

下又は加圧下でラジカル開始剤の存在下あるいは不存在下で加熱して反応させることによりグラフト変性ポリアルキレンが得られる。スチレン系誘導体モノマー及び不飽和脂肪酸系誘導体モノマーによるグラフト化は、両者を同時に行なうことも良く、個々に行なうことも良い。

【0033】グラフト化反応に用いる開始剤としては、たとえばベンゾイルパーオキサイド、ジクロルベンゾイルパーオキサイド、ジ-tert-ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、tert-ブチルパーフェニルアセテート、クミンパービバレート、アゾビス-イソプロピロニトリル、ジメチルアゾイソプロチレート、ジクミルパーオキサイド等を挙げることができる。

【0034】本発明に使用するトナーの結着樹脂は、形成する単量体として、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、p-クロルスチレン、ビニルトルエンの如きスチレンおよびその置換体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸n-ブチル、アクリル酸t-ブチルの如きアクリル酸エステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸t-ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、の如きメタクリル酸エステル；アクリロニトリル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテルの如きビニルエーテル類；マレイン酸、マレイン酸エステルの如き不飽和カルボン酸、不飽和カルボン酸エステル；エチレン、プロピレン、ブタジエンなどのオレフィン類、ジオレフィン類が例示される。これら単量体の単重合体、および2種類以上の単量体よりなる共重合体、およびポリエステル、非線状ポリエステル、ポリエーテル、ポリアミド、エポキシ樹脂、ポリアミド、テルペン樹脂、フェノール樹脂、が単独あるいは混合して使用できる。

【0035】前述の単量体を重合するにあたっては開始剤の存在下、及び架橋剤の存在下あるいは不存在下で重合し得る。

【0036】開始剤としてはジ-t-ブチルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、t-ブチルパーオキシラウレート、2, 2'-アゾビスイソプロピロニトリル、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(t-ブチルパーオキシ) シクロヘキサノール、1, 4-ビス(t-ブチルパーオキシカルボニル) シクロヘキサノール、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ) オクタノール、n-ブチル4, 4-ビス(t-ブチルパーオキシ) バリレート、2, 2-ビス(t-ブチルパーオキシ) ブタン、1, 3-ビス(t-ブチルパーオキシ) イソプロピル、ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキサノール、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(t-ブチルパーオキシ) ヘキシノール-3, 2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルパーオキシ) ヘキサノール、ジ-t-ブチルジパーオキシイソフ

タレート、2, 2-ビス (4, 4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル) プロパン、ジ-*t*-ブチルパーオキシ α -メチルサクシネート、ジ-*t*-ブチルパーオキシジメチルグルタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート、ジ-*t*-ブチルパーオキシアゼラート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルパーオキシ)-*h*-ヘキサ、ジエチレングリコールビス(*t*-ブチルパーオキシカーボネート)、ジ-*t*-ブチルパーオキシトリメチルアジペート、トリス(*t*-ブチルパーオキシ) トリアジン、ビニルトリス(*t*-ブチルパーオキシ) シラン等が挙げられ、これらが単独あるいは併用して使用できる。

【0037】次に、架橋剤としては、主として2個以上の重合可能な二重結合を有する化合物を用いることができる。例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレンのような芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ビスフェノールジエチレングリコールジアクリレートのような二重結合を2個有するカルボン酸エステル；ジビニルエーテル、ジビニルスルフィド、ジビニルスルホンの如きジビニル化合物及び3個以上のビニル基を有する化合物が単独もしくは混合物として用いても良い。

【0038】本発明において、結着樹脂としてスチレン-アクリル酸エステル共重合体、スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、ポリエステル樹脂が本発明における離型剤との適度な親和性の点で好ましく、耐オフセット性、耐久性の点で、架橋スチレン-アクリル酸エステル共重合体、架橋スチレン-メタアクリル酸エステル共重合体、非線状ポリエステル樹脂が好ましく、耐オフセット性と低温定着性の両立という点では、樹脂の分子量分布が少なくとも2つ以上のピークを有するものが好ましく、例えば上記樹脂の低分子樹脂と高分子樹脂の混合系、低分子樹脂と架橋樹脂の混合系、上記樹脂を構成するモノマーを使用する二段重合系等が挙げられる。

【0039】本発明のトナーに使用する荷電制御剤としては、従来公知の正あるいは負の荷電制御剤が用いられる。今日、当該技術分野で知られている荷電制御剤としては以下のものがあげられる。

【0040】(1) トナーを正荷電性に制御するものとして下記の物質がある。ニグロシン、炭素数2~16のアルキル基を含むアジン系染料(特公昭42-1627号)、塩基性染料(例えばC. I. Basic Yellow 2 (C. I. 41000), C. I. Basic Yellow 3, C. I. Basic Red 1 (C. I. 45160), C. I. Basic Red 9 (C. I. 42500), C. I. Basic Violet 1 (C. I. 42535), C. I. Basic Violet 3 (C. I. 42555), C. I. Basic Violet 10 (C. I. 45170), C. I. Basic Violet 1

4 (C. I. 42510), C. I. Basic Blue 1 (C. I. 42025), C. I. Basic Blue 3 (C. I. 51005), C. I. Basic Blue 5 (C. I. 42140), C. I. Basic Blue 7 (C. I. 42595), C. I. Basic Blue 9 (C. I. 52015), C. I. Basic Blue 24 (C. I. 52030), C. I. Basic Blue 25 (C. I. 52025), C. I. Basic Blue 26 (C. I. 44025), C. I. Basic Green 1 (C. I. 42040), C. I. Basic Green 4 (C. I. 42000) など、これらの塩基性染料のレーキ顔料(レーキ化剤としては、りんタングステン酸、りんモリブデン酸、りんタングステンモリブデン酸、タンニン酸、ラウリン酸、没食子酸、フェリシアン化物、フェロシアン化物など)、C. I. Solvent Black 3 (C. I. 26150), ハンザイエローG (C. I. 11680), C. I. Mordant Black 11, C. I. Pigment Black 1等。

【0041】または、例えばベンゾルメチル-ヘキサデシルアンモニウムクロライド、デシルトリメチルアンモニウムクロライドあるいはジブチル、ジオクチルなどのジアルキルチン化合物、高級脂肪酸の金属塩、ガラス、雲母、酸化亜鉛等の無機微粉末、EDTA、アセチルアセトンの金属錯体等、アミノ基を含有するビニル系ポリマー、アミノ基を含有する縮合系ポリマー等のポリアミン樹脂。特に分散性などの面から、ニグロシン、高級脂肪酸の金属塩、アミノ基を有するビニル系ポリマーなどが好ましい。

【0042】(2) トナーを負荷電性に制御するものとして下記物質がある。特公昭41-20153号、同42-27596号、同44-6397号、同45-26478号など記載されているモノアゾ染料の金属錯塩が挙げられる。

【0043】特開昭50-133338号に記載されているニトロアミン酸及びその塩或いはC. I. 14645などの染料、特公昭55-42752号、特公昭58-41508号、特公昭58-7384号、特公昭59-7384号などに記載されているサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸のZn, Al, Co, Cr, Fe等の金属錯体、スルホン化した銅フタロシアニン顔料、ニトリル基、ハロゲンを導入したスチレンオリゴマー、塩素化パラフィン等。特に分散性の面などから、モノアゾ染料の金属錯塩、サリチル酸、アルキルサリチル酸、ナフトエ酸、ダイカルボン酸の金属錯体が好ましい。

【0044】本発明のトナーは、必要に応じて添加剤を混合した場合にもよい結果が得られる。添加剤としては、例えばテフロン、ステアリン酸亜鉛、ポリ非化ビニ

リデンの如き滑剤、中でもポリ弗化ビニリデンが好ましい。あるいは酸化セリウム、炭化ケイ素、チタン酸ストロンチウム等の研磨剤、中でもチタン酸ストロンチウムが好ましい。あるいは例えばコロイダルシリカ、酸化アルミニウム等の流動性付与剤、中でも特に疎水性コロイダルシリカが好ましい。ケーキング防止剤、あるいは例えばカーボンブラック、酸化亜鉛、酸化アンチモン、酸化スズ等の導電性付与剤、あるいはカルナバろう、アミド系ワックス、高級アルコール系ワックス等の各種極性ワックス類なども使用可能である。また逆極性の白色微粒子及び黒色微粒子を現像性向上剤として少量用いることもできる。

【0045】さらに本発明のトナーは、二成分系現像剤として用いる場合にはキャリアー粉と混合して用いられる。この場合には、トナーとキャリアー粉との混合比はトナー濃度として0.1～50重量%、好ましくは0.5～15重量%、さらに好ましくは3～5重量%が望ましい。

【0046】本発明に使用しうるキャリアーとしては公知のものが使用可能であり、例えば鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉の如き磁性を有する粉体、ガラスビーズ等及びこれらの表面をフッ素系樹脂またはアクリル系樹脂またはシリコン系樹脂等で表面処理したものなどがあげられる。

【0047】さらに本発明のトナーは更に磁性材料を含有させ磁性トナーとしても使用しうる。この場合、磁性材料は着色剤の役割をかねている。本発明の磁性トナー中に含まれる磁性材料としては、マグネタイト、ヘマタイト、フェライト等の酸化鉄又は二価金属と酸化鉄との化合物；鉄、コバルト、ニッケルのような金属或いはこれらの金属のアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウムのような金属の合金およびその混合物等が挙げられる。

【0048】これらの強磁性体は平均粒子が0.1～2μm、好ましくは0.1～0.5μm程度のものが好ましい。トナー中に含有させる量としては樹脂成分100重量部に対し約20～200重量部、特に好ましくは樹脂成分100重量部に対し40～180重量部が良い。

【0049】さらに本発明のトナーには必要に応じて着色剤を添加しても良い。

【0050】本発明のトナーに使用する着色剤としては、任意の適当な顔料または染料が使用される。トナー着色剤は周知であって、例えば顔料としてカーボンブラック、アニリンブラック、アセチレンブラック、ナフト

ールイエロー、ハンザイエロー、ローダミンレーキ、アリザリンレーキ、ベンガラ、フタロシアニンブルー、インダンスレンブルー等がある。これらは定着画像の光学濃度を維持するのに必要充分な量が用いられ、樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは2～10重量部の添加量が良い。また同様の目的で、さらに染料が用いられる。例えばアゾ系染料、アントラキノン系染料、キサンテン系染料、メチン系染料等があり樹脂100重量部に対し0.1～20重量部、好ましくは0.3～3重量部の添加量が良い。

【0051】本発明に係る静電荷現像用トナーを製作するには前記本発明に係る離型剤及び樹脂組成物、荷電制御剤、必要に応じて磁性材料及び着色剤としての顔料又は染料、添加剤等をボールミルその他の混合機により充分混合してから加熱ロール、ニーダー、エクストルーダー等の熱混練機を用いて溶解、混和及び練肉して樹脂類を互いに相溶せしめた中に顔料又は染料を分散又は溶解せしめ、冷却固化後粉碎及び分級して平均粒径3～20μmのトナーを得ることが出来る。

【0052】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、これは本発明をなんら限定するものではない。

【0053】グラフト変性ポリエチレンの製造例

製造例1

反応器に融点117℃の未変性の低分子量ポリエチレン100重量部を入れ、窒素雰囲気下150℃にて溶解させた。これにスチレン系誘導体としてスチレンモノマーを12重量部、不飽和脂肪酸系誘導体としてジブチルフマレートを6重量部、開始剤としてジ-tert-ブチルペルオキシド（以下DTBPと略す）を1.5重量部を約4時間かけて連続供給し、その後さらに約1時間加熱反応させた。その後、熔融状態のまま真空中で脱気処理をして揮発分を除去し、その後冷却した。

【0054】このようにして得られたグラフト変性ポリエチレンをカーボン(C₁₀)及びプロトン(H₁) NMR（日本電子社製400MHz、JUM-EM-400型を使用）によって測定したところ、グラフト変性ポリエチレン100重量部に対してスチレン成分は9.2重量部、ジブチルフマレート成分は5.4重量部であった。また、X線回折による結晶化度は8.3%で、DSCによる融点は106℃であった。

【0055】製造例2～5

以下、製造例1のグラフト変性方法により表1のようなグラフト変性ポリアルキレンを得た。

【0056】

【表1】

	ポリアルキレンおよび変性種	結晶化度 (%)	融点 (°C)
製造例2	低分子量ポリエチレン 100重量部	80	118
	スチレンモノマー 5重量部		
	ジブチルフマレート 5重量部		
	DTBPO 1重量部		
製造例3	低分子量ポリプロピレン 100重量部	45	128
	スチレンモノマー 10重量部		
	アクリロニトリル 5重量部		
	DTBPO 1.5重量部		
製造例4	低分子量ポリエチレン 100重量部	42	122
	スチレンモノマー 20重量部		
	ジブチルフマレート 20重量部		
	DTBPO 2重量部		
製造例5	低分子量ポリエチレン 100重量部	48	110
	スチレンモノマー 35重量部		
	DTBPO 2重量部		

なお、表1におけるグラフト変性ポリアルキレンの変性量は、カーボン (C_{1s}) 及びプロトン (H_1) NMRによる測定の結果、変性種仕入量の約80%以上が変性さ

れた。* 製造例1 20 フト変性されていることが確認された。

【0057】実施例1
 スチレン-アクリル酸-n-ブチル共重合体 100重量部
 磁性体 (マグネタイト) 65重量部
 ニグロシン系染料 2重量部
 低分子量ポリプロピレン 4重量部

なお、上記低分子量ポリプロピレンの結晶化度は58%であり、また融点は102℃であった。これら上記の材料を前混合した後、2軸混練押出機で熔融混練した後冷却し、気流式粉碎機で微粉砕し、風力分級機で分級し、微粉をカットし、重量平均粒径12 μ mの黒色微粉体を得た。

【0058】次いで該黒色微粉体100重量部に疎水性コロイダルシリカ0.5重量部を乾式混合し一成分磁性トナーを得た。

【0059】このトナーをキヤノン製複写機FC-2を用いて評価を行った。1万枚の通紙耐久後も現像剤担持体上、感光体上等にフィルミング、融着は見られず、かぶり画像濃度の低下等の画像欠陥も見られなかった。またオフセット性も良好で裏汚れ等も見られなかった。

【0060】耐オフセット性に関しては、FC-2機の定着器設定温度より高い240℃に設定し、間欠通紙を1000枚行ったが耐オフセット性は非常に良好で裏汚※

非線状ポリエステル樹脂 100重量部
 磁性体 (マグネタイト) 65重量部
 サリチル酸金属錯体 3重量部
 低分子量ポリエチレン 5重量部

なお、上記低分子量ポリエチレンの結晶化度は39%であり、また融点は126℃であった。これら上記材料を製造例1と同様にしてトナーを得た。

【0064】このトナーをキヤノン製複写機NP-66

※れ等も見られなかった。

【0061】定着性に関しては、FC-2機の定着器設定温度より20℃低く設定し画像を出し、50g/cm²の荷重をかけたシルボン紙で5往復こすりベタ画像濃度の低下率をもって評価した結果、濃度低下率は6.2%と良好であった。

【0062】実施例2
 実施例1の低分子量ポリプロピレンを2重量部にし、第2の離型剤として製造例1のグラフト変性ポリエチレン2重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナーを実施例1と同様にして評価を行った。その結果現像剤担持体上、感光体上等へのフィルミング、融着等は見られず、また耐オフセット性、定着性ともに非常に良好であった。ベタ画像のこすり濃度低下率は5.2%であった。

【0063】実施例3

100重量部
 65重量部
 3重量部
 5重量部

50を用いて評価を行った。10万枚の通紙耐久後も現像剤担持体上、感光体上等にフィルミング、融着は見られず、かぶり画像濃度の低下等の画像欠陥も見られなかった。またオフセット性も良好で裏汚れ等も見られな

った。

【0065】耐オフセット性に関しては、NP-6650機の定着器設定温度より高い240℃に設定し、間欠通紙を1000枚行ったが耐オフセット性は非常に良好で裏汚れ等も見られなかった。

【0066】定着性に関しては、NP-6650機の定着器設定温度より20℃低く設定し画像を出し、50g/cm²の荷重をかけたシルボン紙で5往復こすりベタ画像濃度の低下率をもって評価した結果、濃度低下率は5.8%と良好であった。

【0067】実施例4

実施例3の低分子量ポリエチレンを2重量部にし、第2の離型剤として製造例2のグラフト変性ポリエチレン3重量部を用いた以外は実施例3と同様にしてトナーを得た。このトナーを実施例3と同様にして評価を行った。その結果現像剤担持体上、感光体上等へのフィルミング、融着等は見られず、また耐オフセット性、定着性ともに非常に良好であった。ベタ画像のこすり濃度低下率は4.8%であった。

【0068】実施例5

実施例1の低分子量ポリプロピレンを製造例3のグラフト変性ポリプロピレン2重量部にし、第2の離型剤として製造例2のグラフト変性ポリエチレン3重量部を用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得た。このトナ*

ーを実施例1と同様にして評価を行った。その結果現像剤担持体上、感光体上等へのフィルミング、融着等は見られず、また耐オフセット性、定着性ともに非常に良好であった。ベタ画像のこすり濃度低下率は5.5%であった。

【0069】比較例1

実施例1の低分子量ポリプロピレンのかわりに結晶化度が90%、融点が121℃の低分子量ポリエチレンを用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価を行った。

【0070】比較例2

実施例4の低分子量ポリエチレン、製造例2のグラフト変性ポリエチレンのかわりにそれぞれ製造例4のグラフト変性ポリエチレン、製造例1のグラフト変性ポリエチレンを用いた以外は実施例4と同様にしてトナーを得、評価を行った。

【0071】比較例3

実施例1の低分子量ポリプロピレンのかわりに製造例5のグラフト変性ポリエチレンを用いた以外は実施例1と同様にしてトナーを得、評価を行った。

【0072】以上の評価の結果は表2に示す通りである。

【0073】

【表2】

	定着性	耐オフセット性	ブロッキング性	フィルミング・融着	画像濃度・かぶり
実施例1	良	良	良	良	良
実施例2	良	良	良	良	良
実施例3	良	良	良	良	良
実施例4	良	良	良	良	良
実施例5	良	良	良	良	良
比較例1	良	不良	良	良	良
比較例2	やや不良	良	不良	不良	やや不良
比較例3	良	やや不良	やや不良	やや不良	やや不良

【0074】

【発明の効果】本発明のトナーは結晶化度が30~70%のポリアルキレンを離型剤として少なくとも含有し、また結晶化度が70%以上であるポリアルキレンを第2の離型剤として含有することによって定着性および広い温度範囲における優れた耐オフセット性を有し、さらに

スチレン系誘導体かつ不飽和脂肪酸誘導体によりグラフト変性することによってトナー中での離型成分の偏在遊離が少なくその結果として現像剤担持体上、感光体上等へのフィルミング・融着等をおこすことがなく、鮮明で安定した画像濃度でかぶりのない現像性に優れた静電荷現像用トナーを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 野沢 圭太

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内

(72)発明者 土井 信治

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社内